

## Lebensmitteltechnologische Potentiale der innovativen, ressourcen- und produktschonenden Gashydrattechnologie am Beispiel der Konzentrierung von ausgewählten Säften

<b>Koordinierung:</b>	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Bonn
<b>Forschungsstelle I:</b>	Universität Erlangen-Nürnberg Department Chemie- und Bioingenieurwesen Lehrstuhl für Strömungsmechanik Prof. Dr. Antonio Delgado/M. Sc. Timo Claßen
<b>Forschungsstelle II:</b>	Technische Universität Berlin Institut für Lebensmitteltechnologie und Lebensmittelchemie FG Lebensmittelbiotechnologie und -prozesstechnik Prof. Dr. Cornelia Rau/Dr. Christopher McHardy
<b>Industriegruppe(n):</b>	VDMA-Fachverband Nahrungsmittel- und Verpackungsmaschinen e.V., Frankfurt Verein der Zuckerindustrie e.V. (VdZ), Berlin Fachverband Pektin e.V., Neuenbürg
	Projektkoordinator: Prof. Dr. Hans-Ulrich Endreß Herbstreith & Fox GmbH & Co. KG Pektin-Fabriken, Neuenbürg
<b>Laufzeit:</b>	2017 - 2020
<b>Zuwendungssumme:</b>	€ 498.720,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI im Rahmen der AiF-Forschungsallianz Engergiewende)

### Ausgangssituation:

Die Trocknung bzw. das Entfernen von Wasser stellt in der Lebensmittelherstellung eine zentrale Grundoperation dar, die hinsichtlich des Erhalts der Qualität und der Menge der zu behandelnden Produkte hohe Anforderungen stellt. So kann eine Reduktion des Wassergehalts einerseits dazu beitragen, dass Produkte ihre Funktionalität erhalten und während der Weiterverarbeitung und der Lagerung weniger anfällig sind oder dazu, dass Kosten für Verpackung, Lagerung und Transport eingespart werden. Andererseits besteht für diesen Produktionsschritt die kontinuierliche Herausforderung, nachhaltige und ressourceneffiziente Verfahren zu entwickeln.

Das klassische Verfahren zur Konzentrierung von Lebensmitteln ist die Verdampfung. Um den damit potentiell verbundenen Verlust oder die

Beschädigung von leichtflüchtigen oder hitzeempfindlichen Stoffen, wie Phenolen oder Vitamin C, zu vermeiden, wurden alternative Verfahren, wie Membranverfahren oder die Gefrierkonzentration, entwickelt. Der Wasserentzug mittels Gashydrattechnologie ist hingegen ein in der Lebensmittelindustrie bislang noch nicht etabliertes Verfahren. Eine Konzentrierung von flüssigen Lebensmitteln mittels Gashydraten bzw. CO<sub>2</sub>-Hydraten wurde bisher lediglich nur im Labormaßstab und bei Säften, im Speziellen nur bei Orangen- und Tomatensaft, durchgeführt.

Erste Studien zur Konzentrierung von Orangensaft mittels Ethylen-Gas (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) wurden 2014 durchgeführt und erreichten maximale Konzentrierungsraten von 99,3 %. Unter Einsatz von CO<sub>2</sub>-Gas konnten vergleichbare Konzentrierungsraten erzielt werden. Eine Abtrennung von Wasser durch Gashydratbildung wurde auch im Bereich der Zuckerproduktion untersucht, da

hier der Energieeinsatz zur Wasserabscheidung (Konzentrierung) sehr kostenintensiv ist.

Entwicklungen zum Einsatz von Gashydraten zur Wasserabtrennung finden bisher ausschließlich außerhalb Deutschlands statt und fokussieren auch nicht auf die erreichbare Produktqualität. Ziel des Forschungsvorhabens war es daher, am Beispiel von Fruchtsäften (Apfel-, Orangen- und Sanddornsaft) zu untersuchen, ob sich die Gashydrattechnologie zur Konzentrierung von flüssigen Lebensmitteln eignet. Dabei sollte CO<sub>2</sub> als Arbeitsmedium eingesetzt werden und eine Prozessbewertung und -optimierung hinsichtlich der Effizienz des Material- und Energieeinsatzes unter besonderer Berücksichtigung der Produktqualität und des Scale-ups sowie im Vergleich zu etablierten Verfahren erfolgen.

#### Forschungsergebnis:

Zur Untersuchung der Konzentrierbarkeit von Fruchtsäften mittels Gashydraten wurden im Rahmen des Vorhabens von den Mitgliedern des Projektbegleitenden Ausschusses bereitgestellte Referenzsäfte und Saftkonzentrate analysiert. Neben Farbmessungen und Partikelgrößenverteilungen wurden folgende Parameter bestimmt: Apfelsäure, Polphenolgehalt, °Brix, TEAC/Trolox-Äquivalent, pH-Wert, Gesamttrockensubstanz, Trübung, titrierbare Säuren, relative Dichte, aw-Wert, Farbe und der Gesamtcarotinoidgehalt. Eine exakte mechanistische Klärung, ob ein Einbau von Aromakomponenten stattfindet, konnte dabei jedoch nicht geliefert werden. Zur weiteren Klärung, ob Saftkomponenten in den Hydratkäfig eingebaut werden und wie sich diese auf die Bildung auswirken, wurden thermodynamische Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurden für jeden Saft sowie für Modelllösungen die entsprechenden Gleichgewichtslinien bestimmt. Die Ergebnisse zeigten, dass bei zunehmender Konzentrierung der Lösungen ein höherer Druck bzw. niedrigere Temperaturen erforderlich sind, um die Hydratphase zu bilden bzw. zu erhalten. Außerdem konnte durch Bestimmung der Bildungsenthalpie gezeigt werden, dass außer CO<sub>2</sub> keine weiteren Stoffe in die Hydratstruktur eingebaut werden.

Flankiert wurden die Versuche durch lokale sowie globale Modellierungen mittels CFD-Berechnungen (Computational Fluid Dynamics). Hierfür wurde sowohl in einem statischen System als auch in einem Rührkessel ein kinetisches Hydratwachstums-Modell bestimmt. Dazu wurden unter anderem der Kompressibilitätsfaktor, ein Stofftransportmodell zwischen CO<sub>2</sub> und Wasser sowie die HENRY-Konstante bestimmt. Die Ergebnisse stimmten mit ähnlichen Arbeiten aus

der Literatur gut überein. Ebenfalls gute Übereinstimmung zeigten die berechneten Enthalpien entlang der Gleichgewichtslinie für das CO<sub>2</sub>-Hydrat- und das Wassersystem. Zur globalen Modellierung des Prozesses wurden Petri-Netze verwendet. Diese erlaubten eine Abstrahierung des Gesamtprozesses zur Bestimmung von Stoff- und Energieströmen. In Absprache mit dem Projektbegleitenden Ausschuss der Industrie wurde aufgrund noch fehlender finaler Informationen zur Saftkonzentrierung der Hydrat-Entsalzungsprozess als Referenzprozess verwendet, über den die Literatur umfassend berichtet.

Die konstruktive Realisierung und prozesstechnische Untersuchung zur Hydraterzeugung und Phasentrennung wurde in einer Blasensäule, einem Rührkessel und einem Sprühsystem durchgeführt. Eine Analyse möglicher Prozessfenster zeigte, dass ein Betriebspunkt von 37,5 bar, eine Hydratbildungsdauer von 2 h und eine Füllung des Reaktors von etwa einem Drittel zu einem optimalen Hydratwachstum führen. Im Rührkesselbetrieb konnten dabei erfolgreich Säfte auf 45 °Bx bzw. Zuckerlösungen auf 60 °Bx konzentriert werden. Eine gute Hydrat-Saft-Trennung konnte durch Pelletieren des gebildeten Hydrates erreicht werden. Der Energiebedarf kann durch die Konzentrierung mittels Gashydraten um bis zu 66 % gegenüber der Gefrierkonzentrierung und um bis zu 58 % gegenüber der Verdampfung reduziert werden.

#### Wirtschaftliche Bedeutung:

Die Konzentrierung mittels Gashydraten ist eine innovative, zuvor auf dem Gebiet der Fruchtsaftkonzentrierung kaum erforschte Technologie, die eine produktschonende und energieeffiziente Alternative gegenüber etablierten Konzentrierungsverfahren, wie der Verdampfung oder der Gefrierkonzentrierung, sein könnte. Verdampfungsverfahren beeinträchtigen die Naturbelassenheit der Produkte und erfordern Aromarückgewinnungsanlagen und zusätzlich bei einstufiger Behandlung hohe Energieströme. Einen verringerten Energiebedarf bietet die mehrstufige Verdampfung mit ausgefeilten Anlagenkonzepten (inkl. Energierückgewinnung), die aber zugleich hohe Investitionskosten verursachen. Wirtschaftlichkeit liegt daher erst bei hohen Durchsätzen (ca. 50 t/h) vor, so dass sich dieses Verfahren für kleine und mittelständische Unternehmen (KMU) selten eignet. Als Alternative zur Vermeidung des mit dieser Methode potenziell verbundenen Verlustes wertgebender Inhaltsstoffe oder der Schädigung hitzeempfind-

licher Stoffe, wie Phenolen oder Vitamin C, bot sich bisher nur die Gefrierkonzentration an. Die in diesem Projekt erzielten Ergebnisse zeigen jedoch, dass eine Konzentrierung mittels Gashydraten ebenfalls die Produktqualitäten erhält, jedoch den Vorteil eines deutlich geringeren Energieeinsatzes von bis zu 66 % gegenüber der Gefrierkonzentrierung und von bis zu 58 % gegenüber der Verdampfung hat, wobei aber dennoch höhere Konzentrierungsraten von 2,5-3 °Bx/h möglich sind. Dadurch wird KMU, vor allem bei der Konzentrierung hochsensibler Produkte, eine wirtschaftlich interessante Alternative geboten, die sich durch eine einfache Handhabung des Prozesses auszeichnet, da dieser bei Drücken von rund 35 bar und niedrigen Temperaturen von 1-10 °C abläuft. Damit ist ein einfacher Zugang zu dieser Technologie sichergestellt und bietet insbesondere KMU einen breiten Raum für technische Aktivitäten.

#### Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2020.
2. Claßen, T., Gatternig, B., Rudolph, A., McHardy, C., Loekman, S., Rauh, C. & Delgado, A.: Konzentrieren unter Druck - Welche Potenziale bietet die Gashydrattechnologie der Fruchtsaftindustrie? *Lebensmitteltechn.* 9. 26-29 (2020).
3. Seidl, P., Loekman, S., Sardogan, M., Voigt, E., Claßen, T., Ha, J., Luzi, G., Sevenich, R., Agudo, J.R., Rauh, C. & Delgado, A.: Food technological potentials of CO<sub>2</sub> gas hydrate technology for the concentration of selected juices. *High Press. Res.* 39, 344–356, <https://doi.org/10.1080/08957959.2019.1597077> (2019).
4. Claßen, T., Seidl, P., Loekman, S., Gatternig, B., Rauh, C. & Delgado, A.; Review on the food technological potentials of gas hydrate technology. *Curr. Opin. Food Sci.* 29, 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2019.08.005> (2019).

Der Schlussbericht ist für die interessierte Öffentlichkeit bei den Forschungsstellen abzurufen.

#### Weiteres Informationsmaterial:

Universität Erlangen-Nürnberg  
Department Chemie- und Bioingenieurwesen  
Lehrstuhl für Strömungsmechanik  
Cauerstraße 4, 91058 Erlangen  
Tel.: +49 9131 85-29500  
Fax: +49 9131 85-29503  
E-Mail: antonio.delgado@fau.de

Technische Universität Berlin  
Institut für Lebensmitteltechnologie und Lebensmittelchemie  
FG Lebensmittelbiotechnologie und -prozessechnik  
Königin-Luise-Straße 22, 14195 Berlin  
Tel.: +49 30 314-71254  
Fax: +49 30 832-7663  
E-Mail: cornelia.rauh@tu-berlin.de

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)  
Godesberger Allee 125, 53175 Bonn  
Tel.: +49 228 3079699-0  
Fax: +49 228 3079699-9  
E-Mail: fei@fei-bonn.de

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben **AiF 11 EWN** der Forschungsvereinigung Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Godesberger Allee 125, 53175 Bonn, wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.